

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-93181

(43)公開日 平成5年(1993)4月16日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/00	Q	9049-4H		
	1 0 3	D 9049-4H		
C 1 0 L 1/18	Z	6958-4H		
1/22	B	6958-4H		
	C	6958-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-99722	(71)出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22)出願日	平成3年(1991)4月5日	(72)発明者	木内 茂夫 千葉県市川市鬼越1-28-15 SKコーポ ラス101号
		(72)発明者	中川 龍一 千葉県市川市南八幡4-18-18 コープ野 村606号
		(72)発明者	葛谷 稔 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台西6-1-15 -1-104
		(74)代理人	弁理士 阿形 明 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料油添加剤

(57)【要約】

【構成】 (A) 芳香族ジカルボン酸と長鎖アルキルアミンとのアミド・アミン塩及びはジアミドの中から選ばれた少なくとも1種と (B) 活性水素2個以上を有するアルコール又はアミンのアルキレンオキシド付加体と脂肪酸との反応物から成る流動性改良効果を有する燃料油添加剤。

【効果】 良好な流動点降下能及び低温目詰まり温度降下能を有するとともに、実冷却条件下でも析出結晶を十分に微細化し、分散させることができ、燃料油の流動性向上剤として好適に用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 芳香族ジカルボン酸と長鎖アルキルアミンとのアミド・アミン塩及びジアミドの中から選ばれた少なくとも1種と (B) 活性水素2個以上を有するアルコール又はアミンのアルキレンオキシド付加体と脂肪酸との反応物から成る燃料油添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な燃料油添加剤、さらに詳しくは、良好な流動点降下能及び低温目詰まり温度降下能を有するとともに、実冷却条件下でも析出結晶を十分に微細化し、分散させることができ、燃料油の流動性向上剤として好適な燃料油添加剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】中間留出燃料、例えばディーゼル燃料やA重油などは冬季あるいは寒冷地において低温にさらされると、その中に含まれるワックス状物質が析出して、ディーゼルエンジンの燃料配管系のフィルターが目詰まりを起し、エンジン始動などに障害をきたしたり、あるいは燃料油自体が半固体化や固体化して流動性を失い、送油パイプを閉塞させるなどのトラブルを生じる。そして、このようなトラブルは、近年の原油の重質化や灯軽油の量的な逼迫によってさらに増大していく傾向にあることから、この問題に対する適切な対策が望まれている。

【0003】従来、このような低温時における燃料油の低温時におけるトラブルを防止するための、いろいろな添加剤が知られているが、これらの添加剤は、いずれも析出するワックス結晶の大きさや形状を変化させて、結晶間及びワックスとオイル間との凝集力を低下させることにより、粗いフィルターを通過しうる形にして流動点を降下させるものである。しかしながら、低温でのディーゼルエンジンの操作においては、析出したワックス結晶は車両紙燃料フィルターを通過するほど小さくはならないため、フィルター上に透過性のケーキを形成して液体燃料を通過させることになる。

【0004】このような流動性向上剤として、例えば、ポリエチレングリコールのジベヘネート（特開昭57-177092号公報）や多価カルボン酸のポリエチレングリコールエステルと脂肪酸とのエステル化物（特開昭61-123698号公報、同62-18493号公報、同62-109892号公報、同61-207495号公報、同61-213292号公報）、エチレンジアミンのエチレンオキシド付加体のエステル化物（特開昭57-170993号公報）、トリエタノールアミンモノステアレート（特公昭50-36246号公報）などが知られているが、これらは単独で用いると低温目詰まり温度は降下するものの、流動点の降下に対する効果は不十分である。また、これらを他の流動性向上剤、例

えばエチレン-酢酸ビニルコポリマー（EVA）（特開昭47-10626号公報、同57-170992号公報、同59-207989号公報、同61-181892号公報、同61-153709号公報）、ポリ（メタ）アクリレート（特開昭51-61509号公報、同63-10696号公報、同63-23990号公報）、エチレン-プロピレンコポリマー（特開昭60-137998号公報、特公平2-138389号公報）などと併用すると、低温目詰まり温度及び流動点は降下するものの、徐冷条件下では、析出結晶が十分に微細化されるとはいえず、またワックス結晶が油中に分散せず、しばしば底部に沈降するという欠点を伴う。

【0005】さらに、流動性向上剤として、芳香族ジカルボン酸のアミド・アミン塩（特開昭49-53902号公報、同62-587号公報）やこれとエチレン-酢酸ビニルコポリマー又はエチレン-プロピレンコポリマーとの併用系（特開昭56-92996号公報、同58-1792号公報、同63-165487号公報）などが知られているが、これらは低温目詰まり温度及び流動点を降下させるには有効であるものの、徐冷条件下では析出結晶の微細化が十分ではなく、またワックス結晶の沈降を生じるなどの欠点がある。

【0006】このように従来の流動性向上剤においては、燃料油の流動点や低温目詰まり温度の降下には有効であっても、析出したワックス結晶は車両の紙燃料フィルターを通過するほど小さくはならず、そこでの目詰まりという問題は未解決のままであり、また析出したワックス結晶が油中に分散せず、しばしば底部に沈降するなど好ましくない事態を招来し、その改良が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような従来の流動性向上剤が有する欠点を克服し、流動点及び低温目詰まり温度を同時に降下させることができる上、徐冷した場合でも析出結晶を十分に微細化することができる、しかも析出ワックス結晶を油中に分散させ沈降を防止しうる燃料油添加剤を提供することを目的としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、燃料油に添加したときに、流動点降下、低温目詰まりの防止及びワックス結晶の沈降抑制が効果的に行われる添加剤を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の2種の化合物を組み合わせることで、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、(A) 芳香族ジカルボン酸と長鎖アルキルアミンとのアミド・アミン塩及びジアミドの中から選ばれた少なくとも1種と (B) 活性水素2個以上を有するアルコール又はアミンのアルキレ

ンオキシド付加体と脂肪酸との反応物から成る燃料油添加剤を提供するものである。

【0010】本発明添加剤においては、(A)成分として芳香族ジカルボン酸と長鎖アルキルアミンとのアミド・アミン塩又はジアミドが用いられる。この(A)成分の原料の1つである芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類、2,3-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸類などが挙げられる。

【0011】もう一方の原料である長鎖アルキルアミンとしては、炭素数10~30の直鎖状若しくは分枝状の飽和又は不飽和アルキル基を少なくとも1個有する一級又は二級アミン類が挙げられる。好ましくは、炭素数10~30の直鎖飽和アルキル基を有する二級アミン類が用いられる。

【0012】本発明添加剤においては、(B)成分として活性水素を2個以上有するアルコール又はアミンのアルキレンオキシド付加体と脂肪酸との反応物が用いられる。この(B)成分の原料となる活性水素を2個以上有するアルコールやアミンとしては、多価アルコール、アルキルアミン、アルキロールアミン、ポリアミンなどが挙げられる。

【0013】該多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビタン脂肪酸エステル、単糖類、二単糖、三単糖などが挙げられる。

【0014】また、アルキルアミンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、ベヘニルアミンなどが挙げられ、アルキロールアミンとしては、例えばエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジヒドロキシプロピルアミンなどが挙げられる。

【0015】ポリアミンとしては、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジアミンなどが挙げられる。

【0016】これらの活性水素2個以上を有する化合物に付加させるアルキレンオキシドとしては、例えばエチ

レンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドが好ましく、またアルキレンオキシド付加モル数は、活性水素を有する化合物1モル当り、通常1~100モル、好ましくは1~50モルの範囲で選ばれる。

【0017】また、アルキレンオキシド付加体と反応させる脂肪酸としては、例えば炭素数7~30の一価カルボン酸、具体的にはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸などが挙げられる。これらは単独又は混合物であってもよく、例えば牛脂、ナタネ油、魚油などの天然油脂を加水分解して得られる脂肪酸を水素添加して成る混合脂肪酸をそのまま利用することもできる。

【0018】本発明添加剤における前記(A)成分と(B)成分との混合割合としては、(A)成分50~95重量%、(B)成分50~5重量%、好ましくは(A)成分70~95重量%、(B)成分30~5重量%の範囲が用いられる。

【0019】このようにして得られた本発明の燃料油添加剤は、良好な流動点降下能及び低温目詰まり温度降下能を示すとともに、実冷却条件(1℃/hr程度の徐冷)下でも析出する結晶を十分に微細化し、分散させ、沈降を防止することができる。この理由については必ずしも明確ではないが、おそらく本発明添加剤に用いられる(B)成分の化合物が、燃料油から析出するワックスに吸着若しくは共晶する性質を示す直鎖状飽和アルキル基を有するため、ワックス結晶の核生成効果を発揮してためであると考えられ、さらに(A)成分の化合物は析出するワックス結晶面に吸着して結晶成長をコントロールし、結晶の形を変化させる作用を有しており(このことは、徐冷下に顕微鏡観察できる)、この(A)成分と前記(B)成分とを併用することにより、相乗効果が現われ、析出するワックス結晶を微細化し、油中に分散させ、沈降を防止するものと推察される。

【0020】このような効果は、本発明添加剤を添加した燃料油を徐冷しながら、析出したワックス結晶の分散状態を観察すること、ろ過性をみるために簡易通油性テストを行うこと、及び析出結晶をろ別後、顕微鏡観察することによって理解される。本発明の添加剤は、通常燃料油に対し、10~1000ppmの量で添加する。

【0021】さらに、本発明の添加剤に、従来公知の添加剤、例えばエチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-アクリレートコポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、ポリアルキル(メタ)アクリレート、分枝ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、塩素化パラフィンとナフタレンとの縮合物などの高分子系添加剤、アルケニルコハク酸の含窒素誘導体などの界面活性剤を併用することもできる。

【0022】

【発明の効果】本発明の燃料油添加剤は良好な流動点降下能及び低温目詰まり温度降下能を有するとともに、実

冷却条件下でも析出結晶を十分に微細化し、分散させて沈降を防止することができ、燃料油の流動性向上剤として好適に用いられる。

#### 【0023】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってななら限定されるものではない。なお、燃料油添加剤の性能は次に示す各種試験を行い、評価した。

#### 【0024】(1) ワックス結晶の大きさの測定

試験油をプログラムコントロール付恒温槽に入れ、試験油の曇点+10℃まで、7.5℃/hの冷却速度で冷却する。試験油の曇点+10℃から測定温度(−8.5℃)までは、1℃/hの冷却速度で徐冷し、その温度で2時間保持したのち、サンプルをグラスフィルターを用い、吸引ろ過して結晶をろ別し、次いで冷アセトンで洗浄する。このようにして得られた結晶を顕微鏡観察することにより、その大きさを測定した。

#### 【0025】(2) 簡易通油テスト

試験油の低温ろ過特性を次のようにして測定した。350mlの試験油をメスシリンダーに入れ、室温から試験油の曇点+10℃まで7.5℃/hの冷却速度で冷却する。次いで試験油の曇点+10℃から測定温度(−8.5℃)まで1℃/hの冷却速度で冷却し、次いで測定温度で2時間保持したのち、試験油表面層の板状結晶を吸引により除去して、冷却中に油/空気界面に形成される傾向をもつ異常に大きなワックス結晶によりこのテストが影響されるのを避ける。メスシリンダー内に沈降したワックスを緩やかにかきまぜることにより分散させ、次

いでCFPPフィルターユニットを挿入する。コックを開いて500mmHgの減圧状態とし、200mlの試験油がフィルターを通過して目盛付受器に収容されたときにコックを閉じる。200mlの試験油が、所定のメッシュのフィルターを通過して30秒以内に捕集された場合には合格、流速があまりに遅くフィルターが閉塞されたことを示す場合には不合格とする。最終的に合格したフィルターのメッシュの目開きを記録した。

#### 【0026】(3) 低温目詰まり試験

JISK-2288に準じて行い、低温目詰まり温度CFPPを求めた。

#### 【0027】(4) 流動点試験

JISK-2269に準じて行い、流動点PPを求めた。

#### 【0028】(5) 分散性試験

100mlの試験油を100mlのエプソン管に入れて、プログラム温度コントロール付き恒温槽の中で、常温から試験油の曇点+10℃まで7.5℃/hの冷却速度で急冷、次いで、曇点+10℃から測定温度(−8.5℃)まで1℃/hの冷却速度で徐冷し、その温度で24時間放置したのち、状態を観察した。判定は、ワックス析出により生じる試験油のワックス分散層と上部の上澄みの透明層の比率で行った。ワックスの分散性は、このワックスの分散層の比率が大きいかほどよく、その比率が70%以上を○、50%以上70%未満を△、50%未満を×とした。また、試験には表1に示す性状の軽油A及び軽油Bを用いた。

【表1】

		軽油A	軽油B
蒸 留 性 状	初 留 点 (°C)	177	193
	10% 留出温度 (°C)	221	233
	30% 留出温度 (°C)	260	266
	50% 留出温度 (°C)	285	287
	90% 留出温度 (°C)	341	330
	終 点 (°C)	365	352
低温 特性	CP (曇り点) (°C)	−1	−4
	CFPP	−4	−7
	PP (°C)	−5	−7.5

#### 【0029】(A) 成分の製造

##### 製造例1

無水フタル酸1モルと水添ジ牛脂アルキルアミン2モルを2lの4つ口フラスコに入れ、窒素気流下、115〜125℃で1時間かきまぜながら加熱したのち、P-トルエンスルホン酸を加え、さらに、減圧下生成水を除去

しながら、145〜155℃で5時間かきまぜ下加熱した。このアミド化物の酸価は43でアミン価は46であった。

##### 【0030】製造例2

無水フタル酸1モルと水添ジ牛脂アルキルアミン2モルを、110〜120℃で2時間かきまぜながら加熱する

ことにより、アミド・アミン塩を得た。このものの酸価は50で、アミン価は53であった。

【0031】製造例3

製造例1と同様な方法により、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸無水物1モルと水添ジ牛脂アルキルアミンに2モルとのアミド化物を製造した。

【0032】製造例4

製造例1と同様な方法により、1, 8 - ナフタレンジカルボン酸無水物1モルと水添ジ牛脂アルキルアミン2モルとのアミド化物を製造した。

【0033】製造例5

製造例2と同様な方法により、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸無水物1モルと水添ジ牛脂アルキルアミン2モルとのアミド・アミン塩を製造した。

【0034】(B)成分の製造

製造例6

エチレンジアミン (EO)<sub>5</sub> [エチレンジアミンのエチレンオキシド5モル付加物] 1モルとベヘニン酸4モル及びp - トルエンスルホン酸0. 5重量%を2 l の4つロフラスコに入れ、減圧下、生成水を除去しながら140~160℃で5時間かきまぜ下加熱し、エステル化物を得た。このエステルの酸価は7. 2であった。

【0035】製造例7

トリエタノールアミン1モルに、ベヘニン酸又はステアリン酸3モル、p - トルエンスルホン酸0. 5重量%を製造例6に準じた方法で反応させ、トリエタノールアミンのエステル化物を得た。このエステルの酸価は8. 5であった。

【0036】製造例8

ポリエチレングリコール (分子量400) 1モルに、ベヘニン酸2モルp - トルエンスルホン酸0. 5重量%を製造例6に準じた方法で反応させ、ポリエチレングリコールのエステル化物を得た。

【0037】製造例9

ペンタエリスリトール (EO)<sub>10</sub> [ペンタエリスリトールのエチレンオキシド10モル付加物] 1モルと硬化ナタネ油脂肪酸4モルとのエステル化物を製造例6に準じた方法で得た。

【0038】実施例1~16、比較例1~6

表2に示す組成の流動性向上剤をキシレンで希釈し、濃度50重量%の濃厚物として試験に供した。前記表1に示す軽油A及び軽油Bそれぞれに、該濃厚物を300 ppmの割合で添加し、この試験油について各種試験を行い、流動性向上剤の性能を評価した。その結果を表3に示す。

【表2】

		流 動 性 向 上 剤 組 成 (重量部)					
		(A) 成分		(B) 成分		そ の 他 成 分	
		製造例No.	量	製造例No.	量	種 類	量
実 施 例	1	1	80	6	20	—	—
	2	1	70	7	30	—	—
	3	1	73	8	27	—	—
	4	1	60	9	40	—	—
	5	3	80	6	20	—	—
	6	3	85	7	15	—	—
	7	3	70	8	30	—	—
	8	4	80	6	20	—	—
	9	4	70	8	30	—	—
	10	2	80	6	20	—	—
	11	2	90	7	10	—	—
	12	2	70	8	30	—	—
	13	5	80	6	20	—	—
	14	5	80	7	20	—	—
	15	5	70	8	30	—	—
	16	1 2	65 25	8	10	—	—
比 較 例	1	—	—	6	20	エチレン-酢酸ビニル共重合体 (Mn: 3300、酢酸ビニル 単位: 32wt%)	80
	2	—	—	8	30	同 上	70
	3	—	—	6	20	アルケニルコハク酸(C <sub>10</sub> ~ <sub>18</sub> )と ジ水添牛脂アルキルアミンとの 反応物 (モル比 1:2)	80
	4	—	—	8	30	同 上	70
	5	1	75	—	—	エチレン-酢酸ビニル共重合体 (Mn: 3300、酢酸ビニル 単位: 32wt%)	25
	6	1	80	—	—	同 上	20

【表3】

		軽油 A					軽油 B				
		CFPP (°C)	PP (°C)	分散性	結晶径 (μm)	通油性通過 メッシュ (μm)	CFPP (°C)	PP (°C)	分散性	結晶径 (μm)	通油性通過 メッシュ (μm)
実施例	1	-11	-12.5	○	2	26	-10	-12.5	○	3	38
	2	-12	-15	○	2	26	-12	-15	○	3	38
	3	-14	-17.5	○	2	26	-12	-15	○	3	38
	4	-13	-12.5	○	2	26	-10	-12.5	○	3	38
	5	-11	-12.5	○	3	38	-10	-12.5	△	5	53
	6	-11	-12.5	○	3	38	-10	-12.5	○	4	45
	7	-15	-17.5	○	2	26	-13	-15	○	3	38
	8	-11	-12.5	△	4	45	-10	-12.5	△	6	63
	9	-12	-12.5	△	4	45	-10	-12.5	△	6	63
	10	-11	-15	○	2	26	-11	-12.5	○	3	38
	11	-13	-15	○	2	26	-12	-15	○	3	38
	12	-13	-15	○	2	26	-12	-15	○	3	38
	13	-11	-12.5	○	3	38	-10	-12.5	○	4	45
	14	-14	-17.5	○	2	26	-13	-15	○	3	38
	15	-12	-15	○	2	26	-12	-15	○	3	38
	16	-15	-17.5	○	2	26	-13	-15	○	3	38
比較例	1	-14	-17.5	×	10	150	-13	-15	×	30	300
	2	-13	-15	×	15	160	-12	-15	×	30	300
	3	-11	-12.5	×	20	300	-10	-12.5	×	50	>425
	4	-12	-12.5	×	15	180	-11	-12.5	×	40	>425
	5	-11	-15	×	10	150	-11	-15	×	30	300
	6	-11	-12.5	×	10	160	-10	-12.5	×	40	425

フロントページの続き

(72)発明者 三村 規子

東京都府中市西原町4-2-3 シテイハ

イムノースアイル202号